

Rec'd PCT/PTO 09 FEB 2005

PCT/KR 02/01951

RO/KR 18.10.2002  
10/523804

REC'D 19 NOV 2002

WIPO PCT

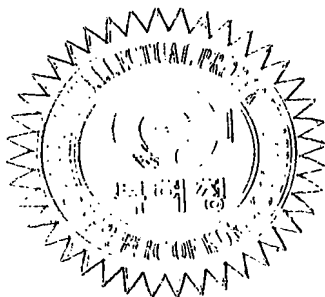


This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2002년 제 47509 호  
Application Number PATENT-2002-0047509

출원 년 월 일 : 2002년 08월 12일  
Date of Application AUG 12, 2002

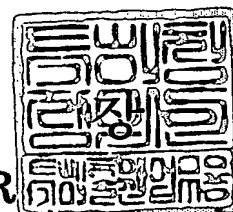
출원인 : 학교법인 포항공과대학교  
Applicant(s) POSTECH FOUNDATION



2002 년 09 월 16 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0022
【제출일자】	2002.08.12
【국제특허분류】	C01B
【발명의 명칭】	알루미나 나노튜브의 제조방법 및 제조된 알루미나 나노튜브의 수소저장체로서의 용도
【발명의 영문명칭】	Method for manufacturing alumina nanotube and use of the alumina nanotube for storage of H <sub>2</sub>
【출원인】	
【명칭】	학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】	2-1999-900096-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050323-2
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-006267-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재성
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Sung
【주민등록번호】	530416-1010413
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화학공학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김해진
【성명의 영문표기】	KIM, Hae Jin
【주민등록번호】	660717-1452423

【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 분 자생명과학 부
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이현철
【성명의 영문표기】	LEE,Hyun Chul
【주민등록번호】	730226-1110618
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화 학공학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	추대현
【성명의 영문표기】	CHOO,Dae Hyun
【주민등록번호】	750707-1664111
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화 학공학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이경희
【성명의 영문표기】	LEE,Kyung Hee
【주민등록번호】	470204-1731801
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화 학공학과
【국적】	KR
【공개형태】	학술단체 서면발표
【공개일자】	2002.04.19
【공개형태】	학술단체 서면발표
【공개일자】	2002.06.20
【심사청구】	청구

## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

## 【수수료】

## 【기본출원료】

20 면 29,000 원

## 【가산출원료】

13 면 13,000 원

## 【우선권주장료】

0 건 0 원

## 【심사청구료】

21 항 781,000 원

## 【합계】

823,000 원

## 【감면사유】

학교

## 【감면후 수수료】

411,500 원

## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통 2. 공지에외적용대상(신규성상실의예외, 출원시의특례)규정을 적용받기 위한 증명서류[추후제출]\_2통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 계면 활성제를 이용한 알루미늄 나노튜브의 제조방법 및 제조된 알루미늄 나노튜브의 수소저장체로서의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 알루미늄 나노튜브의 제조방법은, 다른 재료의 나노구조체와 달리, 온화한 조건에서 계면활성제와 물만을 사용하므로 경제적이고 효율적이며 대량생산이 가능하다. 본 발명의 알루미늄 나노튜브는 경제적인 수소 저장체 또는 리튬 이차 전지로서, 그리고 자동차 및 기타 이동 에너지원으로서의 활용을 기대할 수 있다.

**【대표도】**

도 1

**【명세서】****【발명의 명칭】**

알루미나 나노튜브의 제조방법 및 제조된 알루미나 나노튜브의 수소저장체로서의 용도(Method for manufacturing alumina nanotube and use of the alumina nanotube for storage of H<sub>2</sub>)

**【도면의 간단한 설명】**

도 1는 본 발명의 실시예 1에 따른 알루미나 나노 튜브의 TEM 사진 및 SADP 패턴을 나타낸다.

도 2a는 실시예 10에 따른 리튬이 첨가된 알루미나 나노튜브의 고분해능 전자 현미경 사진(HR-TEM)을 나타내며, 도 2b는 실시예 10에 따른 리튬이 첨가된 알루미나 나노튜브의 TEM 사진을 나타낸다.

도 3는 본 발명의 실시예 14에 따른 리튬이 첨가된 알루미나 나노튜브의 TEM 사진을 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따른 알루미나 나노튜브를 이용한 수소 저장 용량을 실험하기 위한 일정 부피 장치이다.

도 5는 본 발명의 실시예 10에 따른 리튬이 첨가된 알루미나 나노튜브를 이용하여, 일정 기압(2.7 기압)하에서 여러 가지 온도에서 수소 저장 용량 실험을 행한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 10에 따른 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 이용한 수소 저장 용량 실험에 있어서, 2.7 기압 및 실온에서의 원활한 수소의 흡-탈착 과정을 보여주는  $^1\text{H}$  NMR 결과를 나타낸 도면이다.

<도면의 각 부호의 명칭>

1 ... 수소 저장 용기(초고순도, 99.999%) 2 ... 볼 밸브

3 ... 압력 트랜스미터 4 ... 수소 저장 용기

5 ... 진공 펌프 6 ... 시료 용기

7 ... 온도 조절기

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<12> 본 발명은 계면 활성제를 이용한 알루미늄 나노튜브의 제조방법 및 제조된 알루미늄 나노튜브의 수소저장체로서의 이용에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 온화한 조건에서 계면활성제와 물만을 사용하므로 경제적이고 효율적이며 대량생산이 가능한 알루미늄 나노튜브의 제조방법 및 이렇게 제조된 알루미늄 나노튜브의 효율적인 수소저장체로서의 용도에 관한 것이다.

<13> 일반적으로 알루미늄은 산업공정에 있어서 중요한 촉매 및 지지체로 사용되어 왔으며, 기존의 알루미늄이 가지고 있는 불균일한 세공의 분포를 메조포어 형태의 균일한 기공을 가지면서도 높은 표면적을 가지고, 또한 화학적 및 열적 안정성을 가지는 알루미늄의 합성이 점차 중요해지고 있다.

- <14> 지금까지 여러 가지 계면 활성제(양이온계, 음이온계, 비이온계)들을 사용하여 메조포어를 갖는 알루미나를 제조한 예가 보고된 바 있다. 그러나 종래에는 계면활성제의 초거대분자 조립 현상을 이용하여 웜홀(wormhole) 또는 스폰지(sponge) 형태의 기공을 갖는 메조포러스 알루미나 물질을 제조하는 방법만이 보고되고 있으며, 상기와 같이 계면활성제를 사용하여 알루미나 나노튜브를 제조하는 방법은 알려져 있지 않다.
- <15> 한편 나노 구조를 가지는 알루미나 파이버의 합성은 컷오프(cut-off) 온도까지 연속적으로 온도를 올려가며 졸-겔 공정에 의해서 합성되었다는 보고와 알루미나 나노튜브를 전기 화학적인 양극산화(anodizing) 방법으로 합성하였다는 보고가 있다. 그러나 이 공정은 대량의 알루미나 나노튜브를 얻을 수 없다는 근본적인 단점이 있다.
- <16> 또한, 상기와 같은 알루미나 나노튜브를 수소 저장체로서 이용하였다는 예 역시 보고된 바 없다.
- <17> 수소는 지구상의 물로부터 얻을 수 있고 연소 후 다시 물로 재순환됨으로 고갈 가능성이 없는 무한한 에너지이다. 수소 에너지는, 연소시 물 이외의 어떤 공해 물질도 발생시키지 않는 청정 에너지이므로 수송 수단, 발전 시스템 등 주위의 거의 모든 분야에 이용이 가능하다. 그러나 이러한 수소 에너지의 이용에 있어서는, 편리하고 경제적인 수소 저장 시스템의 개발부족이 여전히 문제가 되고 있다.
- <18> 물리적인 수소 저장방법으로 수소를 고압 용기 내에 100기압 이상으로 압축 저장하여 사용하는 방법이 있으나, 이것을 수송 수단에 탑재하여 사용하는 것은 안전상 매우 위험하다. 그리고 다른 물리적인 저장 방법으로 수소를 끓는점(20.3K) 이하의 극저온에서 저장하는 방법이 있는데, 이 방법은 수소의 저장 부피를 상당히 줄여줌으로 많은 양



의 수소를 저장할 수 있으나, 극저온을 유지하기 위한 부대 장치가 필요하게 됨으로 경제적인 측면에서 무리가 따른다.

<19> 화학적인 수소 저장방법으로 수소저장합금을 이용한 수소저장법이 있다. 이는 수소를 효율적으로 저장할 수 있으나, 수소의 저장 및 방출을 반복적으로 수행할 경우 수소 내의 불순물에 의해 수소저장합금의 변형이 수반되어 수소 저장 용량이 떨어지는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 금속합금을 저장 매체로 사용함으로써 단위 부피당 무게가 커져서 이동 수단에 탑재하여 사용하는 것은 힘든 단점이 있다.

<20> 또 다른 수소의 저장 방법으로는 고체 물질에 가스 상의 수소를 흡착시켜서 저장하는 방법이 있다. 이러한 방법들 중, 탄소 나노튜브 또는 나노 구조의 탄소 재료에 의한 수소 저장방법의 기 보고된 결과에 의하면 10 중량%를 훨씬 상회하는 수소 저장 효율을 보여 주고 있기는 하나, 이러한 결과들은 재현성이 부족하여 아직 많은 연구자들이 연구를 진행 중에 있다.

<21> 미국의 에너지부(DOE)의 수소 저장 목표치인 6.5중량% 이상의 수소 저장 효율과 위에서 언급된 여러 문제점들이 배제된 안정성과 경제성이 확보된 수소저장방법을 개발하기 위해 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

<22> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 온화한 조건에서 대량 생산이 가능한, 계면활성제를 이용한 알루미나 나노튜브의 제조방법을 제공하는 것이다.

<23> 본 발명이 이루고자 하는 또다른 기술적 과제는, 상기 제조방법에 의하여 제조된 알루미늄 나노튜브를 이용하여, 기존의 수소 저장 방법보다 수소 저장 효율이 높으면서도, 안전하고, 재현성이 좋으며, 경제적인 수소 저장 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<24> 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은

<25> a) 계면활성제 및 알루미늄 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;

<26> b) 상기 혼합물에 물을 가하는 단계;

<27> c) 물이 가해진 혼합물을 수열합성하는 단계; 및

<28> d) 건조 및 소성과정을 통해 잔류 계면활성제를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 나노튜브의 제조방법을 제공한다.

<29> 본 발명의 일실시예에 의하면, a) 단계에서 리튬 전구체를 더 첨가하거나, 또는 d) 단계 후에 리튬 전구체를 더 첨가할 수 있다. 리튬 전구체의 첨가는, d) 단계 후에 리튬 전구체와 물을 첨가하여 이온교환을 수행하고, 건조, 소성 과정을 거쳐서 리튬이 시드로 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조한 후, 여기에 리튬 전구체를 다시 함침법으로 첨가하여 소성함으로써 행할 수 있다.

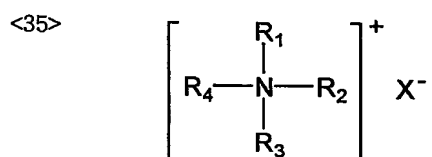
<30> 상기 리튬 전구체는 리튬의 수산화물, 할로젠화물, 질산염, 탄산염 또는 황산염일 수 있다.

<31> 상기 알루미늄 나노튜브의 제조방법에 있어서, 알루미늄 전구체 : 리튬 전구체의 몰비가 1 : 0.1 내지 10인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 리튬 전구체는 알루미늄 전구체에 대하여 1 : 1 내지 3의 몰비로 첨가될 수 있다.

<32> 상기 알루미늄 나노튜브의 제조방법에서 알루미늄 전구체 : 계면활성제 : 물의 물비는 1 : 0.1 내지 10 : 0.1 내지 10인 것이 바람직하다.

<33> 상기 알루미늄 나노튜브의 제조방법에서, 계면활성제는 하기 화학식 1의 양이온계 계면활성제, 하기 화학식 2의 음이온계 계면활성제, 하기 화학식 3의 비이온계 계면활성제 또는 하기 화학식 4의 중성계 계면활성제인 바람직하다.

<34> [화학식 1]



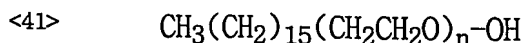
<36> (식중,  $R_1$  내지  $R_3$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기를 나타내며,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타내고, X는 할로겐원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다)

<37> [화학식 2]



<39> (식중  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 22의 알킬기를 나타낸다)

<40> [화학식 3]



<42> (식중 n은 1 내지 30의 정수를 나타낸다)

<43> [화학식 4]



- <45> (식중  $R_6$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타낸다)
- <46> 상기 나노튜브의 제조방법에서 사용되는 알루미나 전구체로서는 알루미늄 알콕사이드가 바람직하며, 예를 들어 알루미늄 트리-sec-부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭시드 등을 사용할 수 있다.
- <47> 상기 나노튜브의 제조방법에서 수열합성 과정은 0 내지 200℃의 반응온도에서 10 내지 100시간의 반응시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- <48> 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 알루미나 나노튜브를 제공한다.
- <49> 더 나아가, 본 발명은 상기 알루미나 나노튜브에 수소를 흡착시켜 얻어지는 수소 저장체를 제공한다.
- <50> 상기 수소 저장체에 있어서, 수소의 흡착은, 알루미나 나노튜브를 298K 내지 673K의 온도로 유지시키면서 절대 압력 1기압 내지 10기압의 순수한 수소 기체 압력 하에서 행하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 수소의 흡착 이전에, 상기 알루미나 나노튜브 물질이 포함된 용기를 373K 내지 773K의 온도에서 진공처리하는 전처리를 더 행하는 것이 바람직하다.
- <51> 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- <52> 본 발명은 온화한 조건에서 용매나 기타 첨가제 없이, 계면 활성제, 알루미나 전구체, 및 물만을 사용하여 알루미나 나노튜브를 제조하는 방법을 제공한다.
- <53> 본 발명에서는, 유기용매를 사용하지 않고, 계면 활성제와 화학 양론비의 물만을 사용하여 알루미나 전구체와 혼합하여, 얻어지는 혼합물이 약 150℃ 이하의 낮은 온도의

합성 조건 하에서 각각 쉽게 분리되고 말려지도록 형성하여, 독립적인 알루미늄 나노튜브를 제공한다.

<54> 더 나아가, 본 발명은, 상기와 같이 형성되는 알루미늄 나노튜브의 합성과 동시에 또는 합성 후에 리튬을 첨가함으로써 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제공할 수 있다. 후처리에 의하여 리튬을 첨가하는 경우에는, 리튬이 제외된 알루미늄 나노튜브를 먼저 제조한 후, 이온 교환법과 함침법을 사용하여 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조하게 된다.

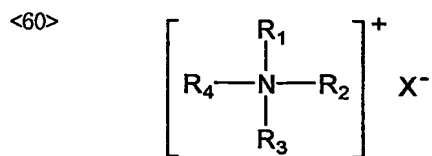
<55> 본 발명에 따른 알루미늄 나노튜브는, 기존의 수소 저장 합금 및 나노 구조의 탄소 재료를 이용한 수소 저장 방법보다 가볍고 안전하게 많은 양의 수소를 저장할 수 있는 수소 저장체로서 이용될 수 있으며, 이는 더 나아가 리튬 이차 전지로서의 응용성도 기대할 수 있다.

<56> 상기 알루미늄 나노튜브의 제조방법은,

<57> 계면활성제 및 알루미늄 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성 후 여기에 물을 가하고, 이어서 수열합성하고, 건조 및 소성과정을 통해 잔류 계면활성제를 제거하는 단계를 포함한다.

<58> 상기 알루미늄 나노튜브의 제조방법에서, 계면활성제는 하기 화학식 1의 양이온계 계면활성제, 하기 화학식 2의 음이온계 계면활성제, 하기 화학식 3의 비이온계 계면활성제 또는 하기 화학식 4의 중성계 계면활성제인 것이 바람직하다.

<59> <화학식 1>



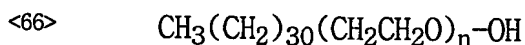
<61> (식중,  $R_1$  내지  $R_3$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기를 나타내며,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타내고,  $X$ 는 할로젠원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다)

<62> <화학식 2>



<64> (식중  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 22의 알킬기를 나타낸다)

<65> <화학식 3>



<67> (식중  $n$ 은 1 내지 30의 정수를 나타낸다)

<68> <화학식 4>



<70> (식중  $R_6$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타낸다)

<71> 상기 화학식 1의 양이온계 계면활성제의 예로서는  $CH_3(CH_2)_{n-1}N(CH_3)_3Br$  (식중  $n$ 은 12, 14, 16 또는 18을 나타낸다),  $CH_3(CH_2)_{n-1}N(CH_3)_3Cl$  (식중  $n$ 은 12, 14, 16 또는 18을 나타낸다)을 예로 들 수 있다. 상기 양이온계 계면활성제의 꼬리부분의 길이에 따라서 메조포어의 크기가 조절될 수 있으므로 목적하는 메조포어의 크기에 따라서 적절한 꼬리부분의 길이를 갖는 양이온계 계면활성제를 선택하여 사용할 수 있다.

- <72> 상기 화학식 2의 음이온계 계면활성제의 예로서는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , 등을 예로 들 수 있다.
- <73> 상기 화학식 3의 비이온계 계면활성제의 예로서는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}-\text{OH}$ , 등을 예로 들 수 있다.
- <74> 상기 화학식 4의 중성계 계면활성제의 예로서는  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ , 등을 예로 들 수 있다.
- <75> 이와 같은 계면활성제는 각각 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것도 가능하며, 상기 알루미늄 알콕사이드 전구체 1몰에 대하여 약 0.1 내지 10몰의 몰비로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제의 함량이 0.1몰비 미만이면 계면활성제의 효과적인 마이셀(micell) 구조가 형성되기 곤란하고, 10몰비를 초과하면 과다한 함량의 계면활성제가 사용되어 경제적이지 못하므로 바람직하지 않다.
- <76> 상기 나노튜브의 제조방법에서 사용되는 알루미늄 전구체로서는 알루미늄 알콕사이드가 바람직하며, 예를 들어 알루미늄 트리-sec-부톡사이드, 알루미늄 이소프로폭시드 등을 사용할 수 있다.
- <77> 이와 같은 알루미늄 전구체, 예를 들어 알루미늄 알콕사이드의 경우 가수분해가 매우 빠른 속도로 일어나서 수화된 수산화물을 형성하는 경향이 강한데, 이러한 경우, 통상적으로는 첨가제 등을 사용하여 빠른 가수분해를 억제하는 방법을 사용하는 반면, 본 발명에서는 상기 첨가제를 사용하지 않고도 상기 알루미늄 전구체의 함량에 해당하는 화학양론비의 물을 사용함으로써 가수분해의 속도를 억제하는 것이 가능해진다.

- <78> 가수분해를 위해 첨가되는 물은 상기 알루미늄 전구체의 함량에 맞추어 화학양론비의 함량만을 첨가하는 것이 바람직하며, 상기 화학양론비의 물의 함량은 상기 알루미늄 전구체 1몰에 대하여 약 0.1 내지 10몰의 몰비인 것이 바람직하다. 상기 물의 함량이 0.1몰비 미만이면 알루미늄 전구체와의 가수분해가 효과적으로 일어나기 곤란하며, 10몰비를 초과하면 많은 양의 물로 인하여 가수분해가 빠르게 일어나 균일한 구조를 형성하기 곤란하다는 문제가 있어 바람직하지 않다. 가장 바람직하게는 약 1 내지 3몰의 몰비이다
- <79> 상기 알루미늄 나노튜브를 제조하기 위하여, 계면활성제 및 알루미늄 전구체에 물을 가한 후 수열합성 과정을 거치게 되며, 이와 같은 수열합성은 알루미늄 전구체와 계면활성제 그리고 물의 복합체에서의 탈수 반응을 통한 알루미늄 나노튜브 물질의 전구체를 형성할 목적으로 행해지며, 통상적으로 상기 수열합성 과정은 0 내지 200℃의 반응온도에서 10 내지 100시간의 반응시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- <80> 상기 수열합성 과정을 거친 후, 건조 및 소성 과정을 거치면 본 발명이 목적하는 알루미늄 나노튜브를 제조할 수 있다. 상기 건조 과정은 미반응 물을 제거하기 위하여 상온 또는 충분한 고온에서 행해지는 것이 바람직하며, 사용된 물의 함량에 따라서 다양하게 조절될 수 있다. 상기 소성 공정은 잔류 계면활성제의 제거를 위해 실시되는 것으로, 불활성 분위기 또는 공기 분위기하에 200 내지 800℃의 고온에서 1 내지 10시간 정도 실시하는 것이 바람직하다.
- <81> 본 발명은 또한 상기 알루미늄 나노튜브를 합성하는 과정과 동시에 혹은 알루미늄 나노튜브를 합성한 후 리튬을 첨가하여 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조할 수 있다.



<82> 우선 상기 알루미늄 나노튜브를 합성하는 과정에서 리튬을 첨가하기 위해서는, 상기 혼합물의 제조과정, 즉 계면활성제, 알루미늄 전구체 및 물을 혼합하는 과정에서 리튬 전구체를 더 포함시킴으로써 혼합물을 제조할 수 있게 된다. 이 경우 리튬 전구체는 상기 알루미늄 전구체 1몰에 대하여 약 0.1 몰 내지 10몰의 몰비, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 3몰의 몰비로 사용할 수 있으며, 바람직한 리튬 전구체로서는 리튬의 수산화물, 할로젠화물, 질산염, 탄산염 또는 황산염이 좋다. 상기 리튬 전구체의 함량이 0.1몰비 미만이면 리튬 전구체와 알루미늄 전구체 사이의 효과적인 화학 결합이 일어나기 곤란하고, 10몰비를 초과하면 역시, 상대적으로 적은 알루미늄 전구체의 양으로 인한 리튬과 알루미늄 사이의 원활한 화학작용이 어렵게 된다.

<83> 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브는 상기와 같이 알루미늄 나노튜브를 제조하는 과정에서 리튬 전구체를 혼합하여 제조하는 것도 가능하나, 후처리 공정, 즉 알루미늄 나노튜브를 우선 제조한 후 리튬 전구체를 여기에 포함시켜 적절한 공정을 거치게 함으로써 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조할 수 있다.

<84> 이와 같이 후처리 공정에 의하여 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조하기 위해서는, 리튬 전구체를 먼저, 제조된 알루미늄 나노튜브의 수용액상에서 이온교환을 시킨 후 건조 및 소성 공정을 거쳐 리튬이 씨드로 첨가된 알루미늄 나노튜브를 생성한 후, 여기에 리튬 전구체를 다시 함침시키는 단계를 포함한다.

<85> 이와 같은 단계를 거쳐 얻어지는 알루미늄 나노튜브 혹은 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브는 다양한 용도, 즉 리튬 이차 전지와 수소의 저장체 등 다양한 용도에 사용될 수 있다.

- <86> 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸 등이 있다.
- <87> 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 22의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, 이소아밀, 헥실, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 등이 있다.
- <88> 본 발명의 라디칼 정의 중, 치환 또는 비치환된 탄소수 8 내지 22의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 상기 라디칼 중의 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록실기, 카르복실기, 시아노기, 아미노기 등으로 치환될 수 있다. 이와 같은 라디칼의 바람직한 예로서는 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 라우릴, 미리스틸, 세틸, 스테아릴 등이 있다.
- <89> 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <90> <실시예 1 내지 5>
- <91> 알루미늄 나노튜브의 제조

<92> 하기 표 1에 기재한 바와 같이, 양이온 계면 활성제로서  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-Br}$  (식 중,  $n=12, 14$ , 또는  $16$ )과 알루미나 전구체로서 알루미늄 트리-이차-부톡사이드를 섞어서 균일한 용액이 되도록 교반을 한 후, 증류수를 서서히 첨가하였다. 이렇게 만들어진 균일한 혼합물의 물 조성은 계면활성제 : 알루미늄 트리-이차-부톡사이드 : 증류수가  $0.5 : 1 : 2$ 가 되도록 하였다. 균일한 혼합물이 얻어지도록 교반을 한 후, 형성된 겔 상태의 혼합물을 테프론 오토클레이브(teflon-lined autoclave)용기에 옮긴 후, 하기 표 1에 개시한 다양한 온도에서 24시간의 수열 합성(hydrothermal) 과정을 거쳤다. 이렇게 얻어진 생성물을 에탄올로 여러 번 세척한 후, 상온에서 16시간을 건조하고,  $110^\circ\text{C}$ 에서 5시간을 다시 건조하였다.  $500^\circ\text{C}$ 의 온도에서 4시간 동안 공기 분위기에서 소성과정을 거쳐 남아 있는 계면 활성제를 제거하여 결정성 산화 알루미늄으로 이루어진 알루미나 나노튜브를 얻었다.

<93> 도 1에 실시예 5에서 제조한 알루미나 나노튜브의 TEM 사진 및 SADP 패턴을 나타내었다.

<94> 표 1에 합성조건(계면활성제 꼬리의 길이, 합성온도)에 따른 알루미나 나노튜브를 나타내었다.

<95> [표 1]

구분	계면활성제(양이온계) ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{-Br}$ )	온도 ( $^\circ\text{C}$ )	시간 (h)	BET 비표면 적	BJH 세공크 기
실시예 1	$n=12$	150	72	286	3.0
실시예 2	$n=14$	100	72	328	3.8
실시예 3	$n=16$	RT	72	293	3.4
실시예 4	$n=16$	100	72	389	3.6
실시예 5	$n=16$	150	72	385	3.8

<97> 상기 표 1의 결과로부터 계면활성제의 꼬리부분의 탄소사슬의 길이와 합성온도가 증가할수록 세공의 크기가 증가되며, 또한 비표면적이 증가한다는 사실을 알 수 있다.

<98> <실시에 6 내지 9>

<99> 알루미늄 나노튜브의 제조

<100> 알루미늄 나노튜브의 제조에 있어서, 하기 표 2와 같이, 꼬리 부분의 탄소 사슬의 길이가 16인 여러 종류의 계면 활성제 (양이온, 음이온, 중성계, 비이온계)를 사용하여 나노튜브를 제조하였다. 합성은 상기 실시예 1 내지 5와 마찬가지로 계면활성제 : 알루미늄 트리-이차-부톡사이드 : 증류수가 0.5: 1: 2가 되도록 하여 수열 합성을 수행하였다.

<101> [표 2]

구분	계면활성제	온도 (°C)	시간 (h)	BET 비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	BJH 세공크기 (nm)
실시예 6	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Br	150	72	282	2.8
실시예 7	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	150	72	300	2.8
실시예 8	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> NH <sub>2</sub>	150	72	445	3.0
실시예 9	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -(PEO) <sub>2</sub> -OH	150	72		

<103> 상기 표 2의 결과로부터 계면활성제의 꼬리부분의 탄소사슬의 길이가 같은 경우, 기존의 상업적 공정에서 사용되는 벌크(bulk) 알루미늄에 비해 높은 표면적을 가지고 있는 특징을 보인다는 것을 알 수 있다.

<104> <실시에 10 내지 13>

<105> 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브의 제조

<106> 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조하기 위해서, 하기 표 3에 기재한 바와 같이, 계면활성제로서 양이온계 계면활성제(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n-1</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, n=16) 또는 비이온계 계

면활성제( $-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{C}_6\text{H}_5-(\text{PEO})_x-\text{OH}$ ,  $n=8$ ,  $x=8$ ), 알루미늄 전구체로서 알루미늄 트리-이차-부톡사이드, 리튬 전구체로서 수산화리튬, 염화리튬, 또는 탄산리튬, 및 용매로서 물을 사용하여, 계면 활성제: 알루미늄 전구체: 리튬 전구체: 물의 몰 조성비가 0.5: 1: 1: 2의 조성비가 되도록, 교반하에 균일하게 혼합한 후, 형성된 혼합물을 테프론 오토클레이브 용기에 넣고, 423K의 정압상태에서 약 72시간 동안 수열합성 과정을 거쳤다.

<107> 수열 합성 후 생성물은 에탄올로 세척 과정을 거치고, 상온 및 383 K에서 건조하였다. 그리고 계면 활성제를 제거하기 위해 대기 분위기의 773 K에서 4시간 동안 소성 과정을 거쳐서 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조하였다.

<108> 표 3에 합성조건(합성온도, 합성시간, 계면활성제의 종류, 리튬전구체의 종류)에 따른 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 나타내었다.

<109> [표 3]

구분	리튬전구체	계면활성제	온도 (K)	시간 (h)	BET 비표면적 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	BJH 세공크기
실시예 10	LiOH	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3-\text{Br}$	423	72	128	4.0
실시예 11	LiCl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3-\text{Br}$	423	72	234	6.2
실시예 12	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3-\text{Br}$	423	72	137	10.0
실시예 13	LiOH	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}_6\text{H}_5-(\text{PEO})_8-\text{OH}$	423	72	136	3.0

<111> 도 2a에는 실시예 10의 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브의 고분해능 전자 현미경 사진을 나타내었다.

<112> 도 2b에는 실시예 10의 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브의 투과 전자 현미경(TEM) 사진을 나타내었다.

<113> 도 2a 및 2b로부터, 상기 알루미늄 나노튜브가 하부 나노튜브로 이루어진 다발들이 나노튜브를 이루고 있음을 알 수 있으며, 이러한 구조를 분자 시뮬레이션을 통하여 확인을 하였다.

<114> <실시예 14>

<115> 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브의 제조

<116> 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브의 제조에 있어서, 이미 만들어진 알루미늄 나노튜브에 리튬전구체를 후처리에 의하여 첨가함으로써, 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 얻을 수 있었다.

<117> 먼저, 알루미늄 나노튜브를 제조하기 위해서, 양이온계 계면활성제( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ,  $n=16$ ), 알루미늄 전구체로서 알루미늄 트리-이차-부톡사이드, 리튬 전구체로서 수산화리튬, 및 용매로서 물을 사용하여, 계면 활성제: 알루미늄 전구체: 물의 몰 조성비가 0.5: 1: 2의 조성비가 되도록 하여, 교반하면서 균일하게 혼합한 후, 형성된 혼합물을 테프론 오토클레이브 용기에 넣고, 423K의 정압상태에서 약 72시간 동안 수열합성 과정을 거쳤다.

<118> 수열 합성 후 생성물은 에탄올로 세척 과정을 거치고, 상온 및 383 K에서 건조하였다. 그리고 계면 활성제를 제거하기 위해 대기 분위기의 773 K에서 4시간 동안 소성 과정을 거쳐서 알루미늄 나노튜브를 제조하였다.

<119> 이렇게 제조된 알루미늄 나노튜브에 리튬을 첨가하여, 다음과 같이 알루미늄 나노튜브의 리튬이 첨가된 유도체를 만들 수 있었다.

<120> 이를 위하여 리튬 전구체로서  $\text{LiNO}_3$ 를 사용하였고, 이미 제조된 알루미늄 나노튜브의 그램 당 0.5중량%에 해당되는  $\text{LiNO}_3$ 와 100ml의 물을 첨가하여 상온에서 3시간 동안 이온 교환을 수행하였다. 이렇게 얻은 물질을 여과 후 증류수로 세척한 다음, 373 K에서

12시간 동안 건조 시켰다. 건조된 것을 623 K(5시간 동안 승온)의 공기 분위기에서 2시간 동안 소성 과정을 거치고, 573 K로 감온 후에 수소로 2시간 동안 처리하였다.

<121> 이렇게 해서 얻어진, 리튬이 시드(seed)로 첨가된 알루미늄 나노튜브에 다시 5중량%의  $\text{LiNO}_3$ 를 함침법으로 첨가하여 이를 623 K의 온도 조건의 공기 분위기에서 소성 함으로써, 후처리에 의해 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 제조하였다.

<122> 이렇게 얻어진, 알루미늄 나노튜브에 대한 TEM 사진을 도 3에 나타내었다.

<123> <실시예 15>

<124> 알루미늄 나노튜브를 이용한 수소 저장

<125> 실시예 10에서 제조된 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브를 사용하여 수소 저장 실험을 행하였다.

<126> 수소 저장 실험에 사용할 장치는 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 수소 저장 실험 장치는, 시료가 주입될 시료 용기(6)(15.02 ml)와 수소 기체의 저장 용기(4)(83.52 ml)로 이루어진 일정 부피 장치이다.

<127> 수소 저장 실험을 위해, 먼저 실시예 10에서 제조된 리튬이 첨가된 알루미늄 나노튜브 0.1g을 장치(도 4)의 시료 용기(6)에 담고, 시료와 진공 펌프(5)만을 연결하고 이외의 모든 밸브를 잠그고 진공 펌프를 사용하여 시료 내의 이 물질을 배출시켰다. 이 때 온도 조절기(7)를 사용하여 전기로의 온도를 473K - 673K 범위 내로 조정하여 약 2 시간 정도 전처리를 한 후, 수소 저장 실험을 위한 온도인 298K - 673K로 감온하였다. 위의 과정이 완료된 후, 모든 밸브를 잠근 다음 진공 펌프(5)를 켜었다.

- <128> 전체 시스템의 온도를 수소 저장 실험의 온도(298K - 673K)로 맞추어 준 후, 온도가 안정화된 후, 압력 조정 레귤레이터를 일정 압력(2.7기압)으로 조절하고, 수소 저장 용기(4)에 수소를 채우고, 압력이 안정화되면 트랜스미터(3)에 읽혀지는 값을 기록하였다. 여러 압력에서의 수치를 읽어서 압력 트랜스미터(3)의 값의 보정을 끝낸 후, 전체 시스템에서 어떠한 기체의 누출도 없음을 확인하였다.
- <129> 수소 저장 실험을 위해서, 일정 압력(2.7 기압)의 초고순도 수소 (99.999 %)를 시료 용기(6) 내에 주입하였다. 압력 트랜스미터(3)에 읽혀지는 수치를 시간과 함께 기록하였다.
- <130> 알루미늄 나노튜브 내에 흡착된 수소의 양은 감소한 압력값으로부터 계산할 수 있었다. 일정한 압력(2.7기압)에서 여러 가지 온도에 따른 수소 저장 용량을 측정한 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5로부터, 수소저장용량은 동일한 시료(실시에 10)에 대하여 수소 저장을 위한 온도가 증가할수록 수소의 흡착 속도가 현저히 증가함을 알 수 있었으며, 수소 저장 용량 역시 증가하는 특징을 보였다. 473K 이상의 온도에서는 비슷한 수소 저장 용량 (약 8.8 중량%)을 보이는 특성을 가지는 것으로 나타났다.
- <131> 또한 도 5에 나타낸 바와 같이, 473 K에서의 수소 저장 실험에서는 흡착된 수소(약 8.8 중량%)를 673 K에서 다시 진공 처리하여, 모두 탈착시킨 후, 재흡착 실험을 수행한 결과, 수소의 원활한 흡-탈착과정과 재흡착과정을 확인할 수 있었다.
- <132> <실험예>
- <133> 상기 실시예 15의 수소 저장에 있어서, 실온(RT)에서의 수소 저장시에 수소의 흡-탈착 과정을  $^1\text{H}$  NMR로써 확인을 하였으며, 이를 도 6에 나타내었다.



- <134> a는 실온에서의 수소 저장을 수행하기 전의 진공처리 후의  $^1\text{H}$  NMR결과로써 어떠한 수소도 흡착되어 있지 않음을 확인하였다. b는 실온 및 2.7기압의 초기압력에서의 수소 저장실험을 45시간 수행한 후의  $^1\text{H}$  NMR로써 수소만이 흡착되었음을 확인 하였다. c에서는 이렇게 흡착된 수소를 다시 진공처리하여 탈착한 후의  $^1\text{H}$  NMR로써 흡착된 수소의 완전한 탈착을 확인할 수 있었고, d에서는 이렇게 수소가 탈착된 시료에 다시 수소를 흡착 시킴으로써 수소의 원활한 재흡착을 확인하였다.
- <135> 상기와 같은 실시예와 실험예를 통하여 볼 때, 본 발명에 의해 제조된 알루미늄 나노튜브를 이용한 수소 저장의 경우, 기존의 어떤 수소 저장 매체보다도 온화한 조건(온도, 압력)에서 높은 수소 저장률(약 8.8 중량%)을 나타내며, 또한 원활한 흡-탈착 과정을 보였다. 따라서, 본 발명에 따라 제조된 알루미늄 나노튜브는, 새로운 수소 저장체로써 안전하고 경제적인 매체임을 확인할 수 있었다.
- <136> 일반적으로, 수소 저장 합금 (Metal Hydride)을 이용한 수소 저장에서는 수소 저장 용량은 수소 저장 합금의 종류에 따라 이론적으로는 높은 저장 용량 (예를 들면,  $\text{LiAlH}_2$ 의 경우 10.6 중량%)을 가질 수도 있지만, 실제의 수소 저장 합금의 경우 약 5 중량%정도의 수소 저장 용량을 나타낸다고 알려져 있다. 최근 탄소 나노 튜브를 이용한 높은 수소 저장 용량의 보고 (~ 20 중량%)가 있으나 여러 연구자들에 의해서 많은 재현성의 논란이 되고 있으며, 보고되고 있는 대부분의 경우, 매우 높은 압력 (~100기압)에서 5 중량%정도까지의 수소 저장 용량을 보고하고 있는 실정을 감안하면, 본 발명에 따라 제조된 알루미늄 나노튜브를 이용한 수소 저장은 새로운 수소 저장체로써 자리를 잡을 수 있을 것으로 기대된다.

<137>      이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 제조 방법에 따른 알루미늄 나노튜브는, 나노 구조를 가지는 탄소 재료에서의 응용성에 비해서 훨씬 쉽게 많은 양의 나노튜브를 생산할 수 있으며, 수소 저장체로서 이용시 수소의 흡/탈착 조작 또한 온도와 압력에 의해 쉽게 조절될 수 있고, 반복적인 수소의 흡/탈착 과정을 수행하여도 자체의 구조가 변하지 않는 구조적 안정성을 확보한 새로운 수소 저장 매체임을 알 수 있다. 또한, 수소 저장 실험을 통해 정확성과 재현성 등을 확립함으로써, 수소의 청정 에너지원으로써의 이용 가치가 높다.

**【발명의 효과】**

<138>      본 발명에 의해 제조된 계면 활성제를 이용한 알루미늄 나노튜브는, 기존의 나노튜브에 비하여 온화한 조건에서의 대량 생산이 가능하고, 수소를 상대적으로 적은 부피 내에 대량으로 저장하고 안전하게 수송할 수 있으므로 수소 저장체로서의 활용될 수 있을 뿐 아니라, 더 나아가 리튬 이차 전지로서 응용이 가능하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

- a) 계면활성제 및 알루미늄나 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;
- b) 상기 혼합물에 물을 가하는 단계;
- c) 물이 가해진 혼합물을 수열합성하는 단계; 및
- d) 건조 및 소성과정을 통해 잔류 계면활성제를 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄나 나노튜브의 제조방법.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서, 상기 알루미늄나 전구체 : 물의 물비가 1 : 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 알루미늄나 나노튜브의 제조방법.

**【청구항 3】**

제2항에 있어서, 상기 알루미늄나 전구체 : 물의 물비가 1 : 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 알루미늄나 나노튜브의 제조방법.

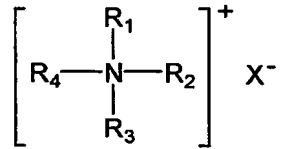
**【청구항 4】**

제1항에 있어서, 상기 알루미늄나 전구체 : 계면활성제의 물비가 1 : 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 알루미늄나 나노튜브의 제조방법.

**【청구항 5】**

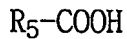
제1항에 있어서, 상기 계면활성제가 하기 화학식 1의 양이온계 계면활성제, 하기 화학식 2의 음이온계 계면활성제, 하기 화학식 3의 비이온계 계면활성제 또는 하기 화학식 4의 중성계 계면활성제인 것을 특징으로 하는 알루미늄나 나노튜브의 제조방법.

## &lt;화학식 1&gt;



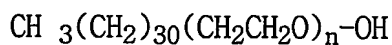
(식중,  $R_1$  내지  $R_3$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기를 나타내며,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타내고, X는 할로젠원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다)

## &lt;화학식 2&gt;



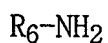
(식중  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 22의 알킬기를 나타낸다)

## &lt;화학식 3&gt;



(식중 n은 1 내지 30의 정수를 나타낸다)

## &lt;화학식 4&gt;



(식중  $R_6$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타낸다)

## 【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 알루미나 전구체가 알루미늄 알콕사이드인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

**【청구항 7】**

제1항에 있어서, 상기 수열합성 과정이 0 내지 200℃의 반응온도에서 10 내지 100 시간의 반응시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

**【청구항 8】**

- a) 계면활성제 및 알루미나 전구체를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;
- b) 상기 혼합물에 물을 가하는 단계;
- c) 물이 가해진 혼합물을 수열합성하는 단계; 및
- d) 건조 및 소성과정을 통해 잔류 계면활성제를 제거하는 단계를 포함하며, a) 단계에서 리튬 전구체를 더 첨가하거나, 또는 d) 단계 후에 리튬 전구체를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

**【청구항 9】**

제8항에 있어서, d) 단계 후에 리튬 전구체와 물을 첨가하여 이온교환을 수행하고, 건조, 소성 과정을 거쳐서 리튬이 시드로 첨가된 알루미나 나노튜브를 제조한 후, 여기에 리튬 전구체를 다시 함침법으로 첨가하여 소성하는 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

**【청구항 10】**

제8항에 있어서, 상기 리튬 전구체는 리튬의 수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염 또는 황산염인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

## 【청구항 11】

제8항에 있어서, 상기 알루미나 전구체 : 리튬 전구체의 몰비가 1 : 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

## 【청구항 12】

제8항에 있어서, 상기 알루미나 전구체 : 물의 몰비가 1 : 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

## 【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 알루미나 전구체 : 물의 몰비가 1 : 1 내지 3인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

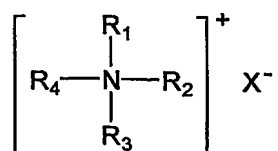
## 【청구항 14】

제8항에 있어서, 상기 알루미나 전구체 : 계면활성제의 몰비가 1 : 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

## 【청구항 15】

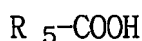
제8항에 있어서, 상기 계면활성제가 하기 화학식 1의 양이온계 계면활성제, 하기 화학식 2의 음이온계 계면활성제, 하기 화학식 3의 비이온계 계면활성제 또는 하기 화학식 4의 중성계 계면활성제인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

<화학식 1>



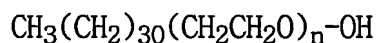
(식중,  $R_1$  내지  $R_3$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기를 나타내며,  $R_4$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타내고, X는 할로젠원자, 아세테이트, 포스페이트, 니트레이트, 또는 메틸설페이트를 나타낸다)

<화학식 2>



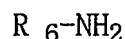
(식중  $R_5$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 1 내지 22의 알킬기를 나타낸다)

<화학식 3>



(식중 n은 1 내지 30의 정수를 나타낸다)

<화학식 4>



(식중  $R_6$ 는 치환 또는 비치환된 탄소원자수 8 내지 22의 알킬기를 나타낸다)

【청구항 16】

제8항에 있어서, 상기 알루미나 전구체가 알루미늄 알콕사이드인 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

【청구항 17】

제8항에 있어서, 상기 수열합성 과정이 0 내지 200℃의 반응온도에서 10 내지 100 시간의 반응시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 알루미나 나노튜브의 제조방법.

【청구항 18】

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 알루미나 나노튜브.

【청구항 19】

제18항의 알루미나 나노튜브에 수소를 흡착시켜 얻어진 것을 특징으로 하는 수소저장체.

【청구항 20】

제19항에 있어서, 상기 수소의 흡착은, 알루미나 나노튜브를 298K 내지 673K의 온도로 유지시키면서 절대 압력 1기압 내지 10기압의 순수한 수소 기체 압력 하에서 행하는 것을 특징으로 하는 수소저장체.

【청구항 21】

제20항에 있어서, 상기 수소의 흡착 이전에, 상기 알루미나 나노튜브 물질이 포함된 용기를 373K 내지 773K의 온도에서 진공처리하는 전처리를 더 행하는 것을 특징으로 하는 수소저장체.

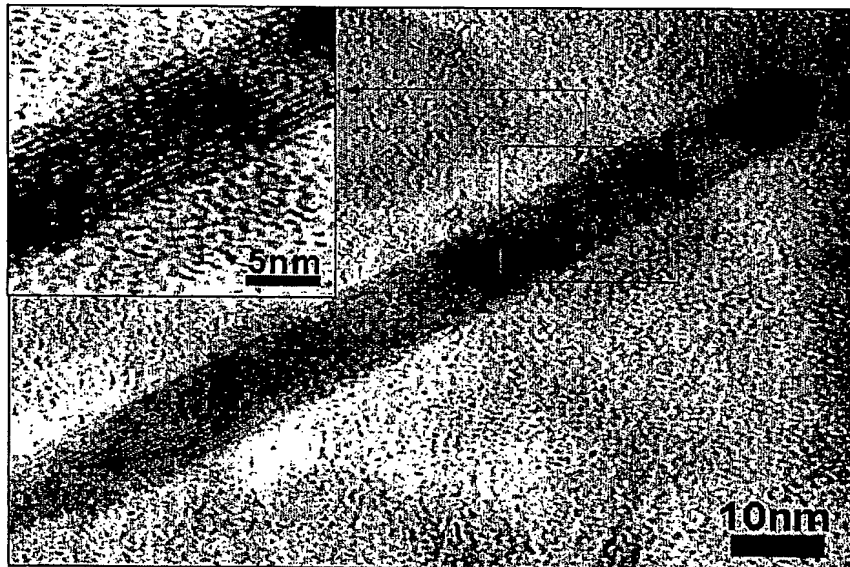


【도면】

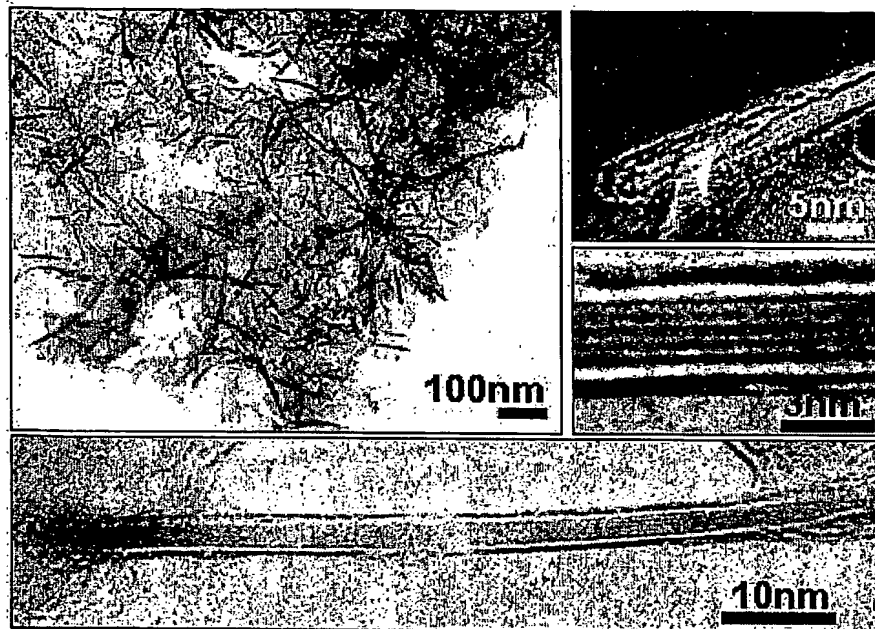
【도 1】



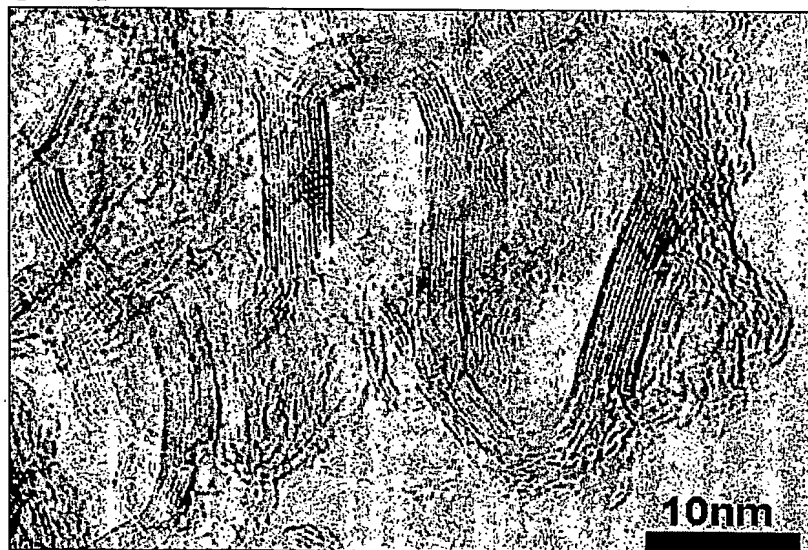
【도 2a】



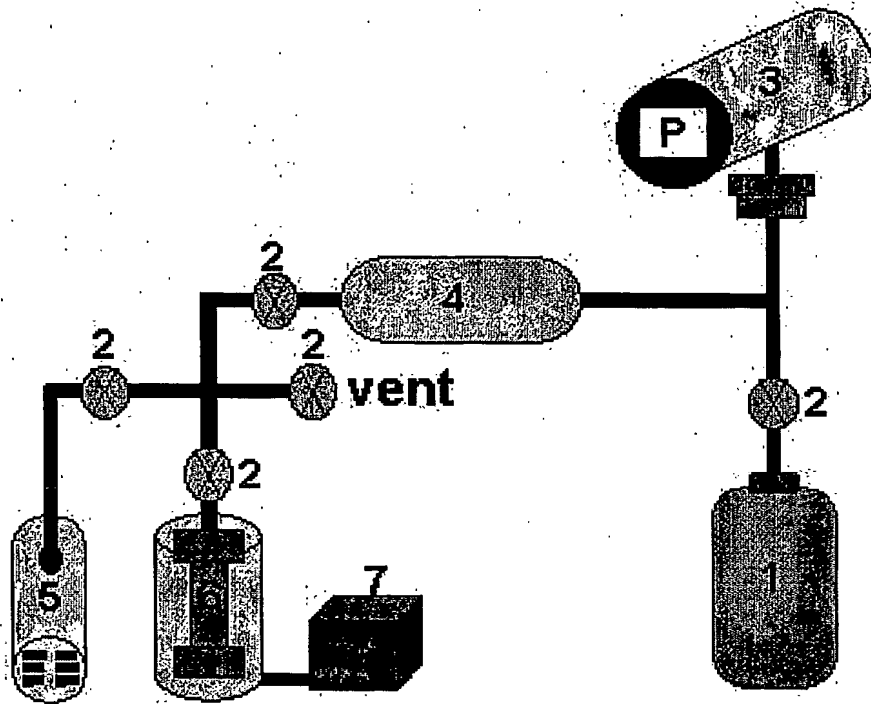
【도 2b】



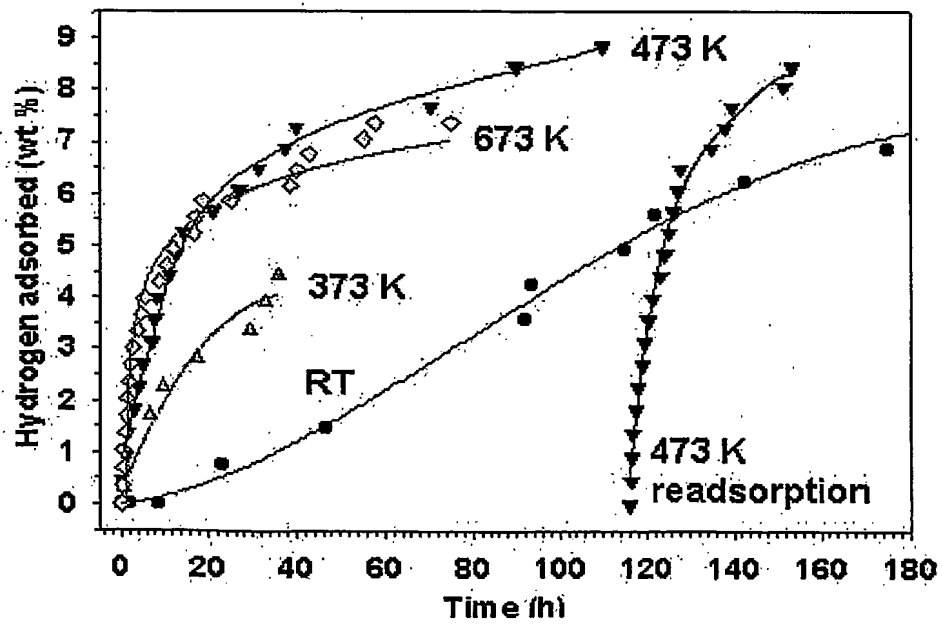
【도 3】



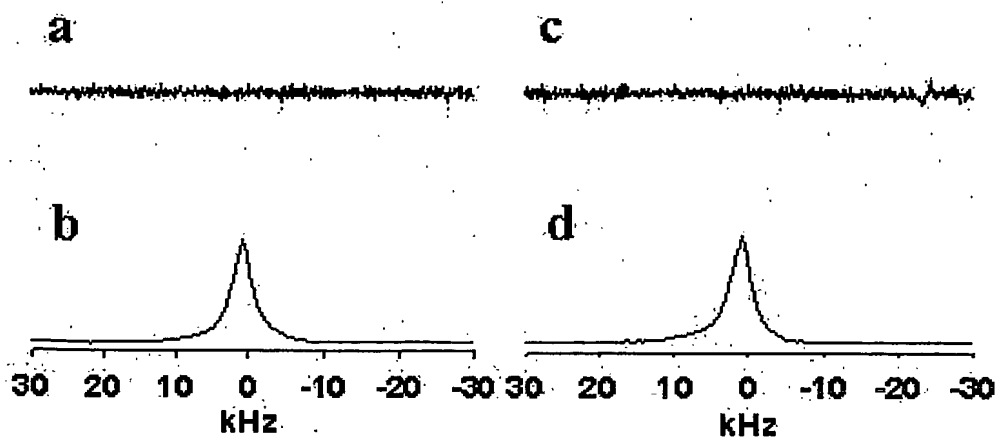
【도 4】



【도 5】



【도 6】

 $^1\text{H}$  NMR

BEST AVAILABLE COPY